

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

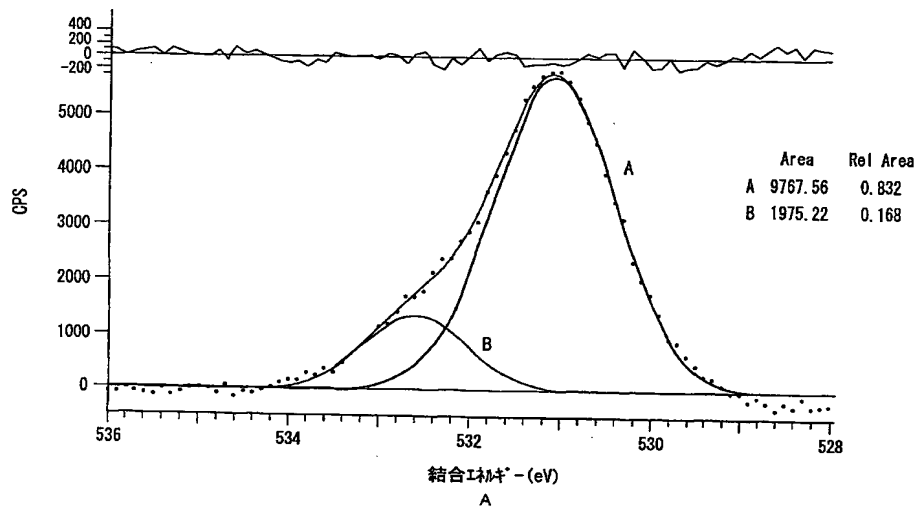
(10) 国際公開番号
WO 2004/061001 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 79/08, C09D 179/08 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016678 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 森内 幸司 (MO-
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003) RIUCHI, Koji) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県 大津市 一
(25) 国際出願の言語: 日本語 里山 5 丁目 13 番 13 号 株式会社 アイ. エス. ティ内
(26) 国際公開の言語: 日本語 Shiga (JP). 米虫 治美 (YONEMUSHI, Harumi) [JP/JP];
(30) 優先権データ: 〒520-2153 滋賀県 大津市 一里山 5 丁目 13 番 13 号 株
特願 2002-381995 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP 式会社 アイ. エス. ティ内 Shiga (JP). 菊池 雅彦
特願 2003-137591 2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003) JP (KIKUCHI, Masahiko) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県 大
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会 津市 一里山 5 丁目 13 番 13 号 株式会社 アイ. エス. テ
社 アイ. エス. ティ (I.S.T CORPORATION) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県 大津市 一里山 5 丁目 13 番 13 号 Shiga (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナー
(JP). ZEYS; 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋 1 丁目 8
番 30 号 OAP タワー 26 階 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR LIQUID COMPOSITION AND POLYIMIDE COATING FILM

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体液組成物及びポリイミド被膜



A...BOND ENERGY (eV)

(57) Abstract: A polyimide precursor liquid composition which contains at least one tetracarboxylic dianhydride or derivative thereof, at least one diamine or derivative thereof, and a polar polymerization solvent and further contains a cyclic compound, wherein the cyclic compound has a boiling point of 200°C or higher and is constituted of carbon, hydrogen, and oxygen atoms; and a polyimide coating film which is obtained by converting the polyimide precursor liquid composition into an imide. The polyimide coating film or film is essentially colorless and transparent and is useful as, e.g., a heat-resistant coating film for liquid crystals, organic electroluminescence, touch panels, solar cells, etc.

(57) 要約: 本発明のポリイミド前駆体液組成物は、少なくとも 1 種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、少なくとも 1 種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は 200°C 以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリイミド前駆体液組成物及びポリイミド被膜

技術分野

本発明は、本質的に無色透明なポリイミド前駆体及びポリイミド被膜（フィルム、シート及び管状体を含む）に関する。さらに詳しくは、本
5 発明は、光ファイバー、液晶表示面の基板、エレクトロルミネッセンスの基板、保護シート等に有用な本質的に無色透明なポリイミド被膜、及び耐熱性被膜のために有用な本質的に無色透明なポリイミドフィルムなどに関する。

背景技術

10 ポリイミド被膜及びフィルムは、熱安定性及び良好な電氣的、機械的特性が必要であり、望ましいと考えられる多くの様々な製品用途において使用されている。この他に良好な透明特性を有するポリイミド被膜及びフィルムは、液晶ディスプレイ装置、エレクトロルミネッセンスの基板、光ファイバーケーブル被膜、導波管及び太陽電池用保護被膜等にお
15 いてフィルムとして広範囲に用いられてきた。こうしたポリイミド被膜及びフィルムは良好な透明性を有するが、膜生成に至る過酷な熱履歴の結果として、黄色又は褐色に着色されることが多い。この着色は、着色が視野を暗くし、液晶ディスプレイ装置の機能を損なう、そうした液晶用フィルムなどの用途において問題があった。

20 前記した問題に対応して、低い着色度及び高い透明性を示す種々のポリイミド被膜及びフィルムが開発されてきた。こうした先行技術の被膜及びフィルムの開発は、透明ポリイミドフィルムの着色原因に的を絞った一連の研究により導かれてきた。これらの研究は、ポリイミドの着色が、ポリイミド用出発原料として用いるために選択される芳香族テトラ
25 カルボン酸二無水物及びジアミノ化合物のタイプに大きく依存すること

を報告している。とくに、これらの研究は、メタ位にアミノ基を有する芳香族ジアミンがジアミノ化合物としてとくに有効であり、これとピフェニルテトラカルボン酸二無水物との混合物が無色透明のポリイミドの生成に導くことができることを提案している（下記特許文献1）。こう

5 した先行技術の被膜及びフィルムの開発は、より高い生成温度又は重合温度が、得られたポリイミドの着色度に悪影響を及ぼすというよく知られている原則によって導かれてきた。芳香族テトラカルボン酸二無水物及びジアミノ化合物を80℃以下の温度で重合してポリアミド酸溶液を生成させ、その後、ポリアミド酸を熱的又は化学的手段によってイミド

10 化するという方法によって実際にこれらの先行技術のポリアミド酸は製造される。

しかし、前記特許文献1では80℃以下の温度で重合するため、重合速度が低く、生産コストが高いという問題があった。この問題を解決するため、ディーツは下記特許文献2により、生産コストの安いポリイミドを提案している。

15

特許文献1：米国特許第4,876,330号、1欄64行-2欄~6行、8欄25-39行
特許文献2：特開2000-313804号公報

しかし、近年の液晶素子、エレクトロルミネッセンス（EL）等の画像装置、光ファイバー、光導波路、太陽電池用保護被膜及びプリント基板等の電子部品では、さらに透明性の高いポリイミドが要請されている。

20

発明の開示

本発明は、前記従来技術を改善し、透明性をさらに高くしたポリイミド被膜とこれに用いるポリイミド前駆体液を提供する。

本発明のポリイミド前駆体液組成物は、少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、

25

さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物であることを特徴とする。

本発明のポリイミド被膜は、前記ポリイミド前駆体液組成物をイミド
5 転化させたことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例1～7で用いたBPADAの示差走査熱量計(DSC)による熱分析データ。

図2は本発明の実施例1で得られたポリイミドのXPS分析における
10 O1sスペクトル図。

図3は比較例1で得られたポリイミドのXPS分析におけるO1sスペクトル図。

発明を実施するための最良の形態

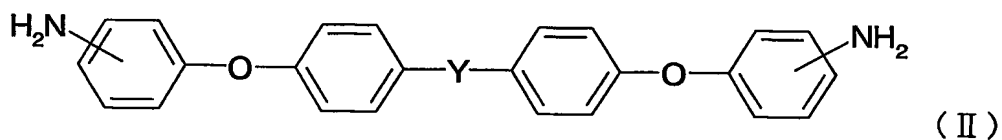
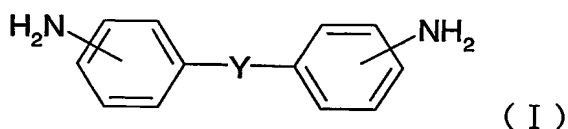
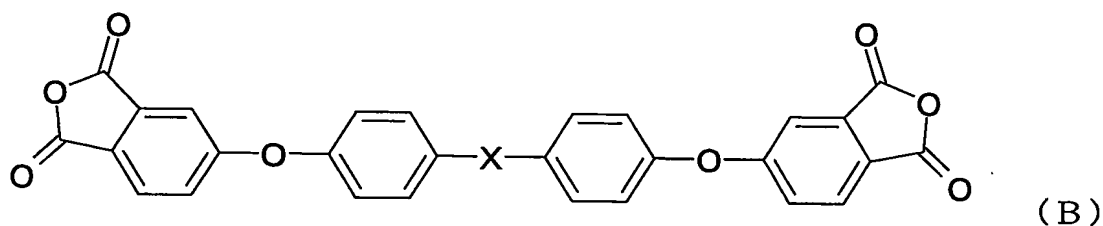
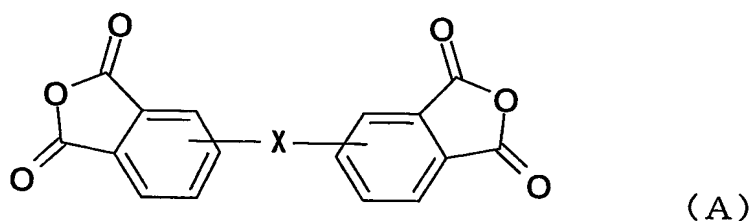
本発明は、少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導
15 体と、少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒と、さらに200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物を含むポリイミド前駆体液組成物とすることにより、従来技術に比較して、透明性をさらに高くしたポリイミド被膜を提供できる。

20 本発明において用いることができる好ましい原料組成は、以下の化学式(A)及び化学式(B)(式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は直接結合を表わす)から選ばれる少なくとも1種の芳香族テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、以下の化学式(I)及び
25 化学式(II)(式中、Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C$

〇ー又は直接結合を表わす) から選ばれる少なくとも 1 種の芳香族ジアミン又はその誘導体と、

極性重合溶媒と、

環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は 200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物である。



10 一般にポリイミド前駆体であるポリアミド酸の重合に用いられる極性有機溶媒である、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO) などは、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸と強く溶媒和又は錯体を形成して、ポリアミド酸に

15 付着し、300℃以上の焼成時において熱分解する場合がある。これら溶媒は、熱分解すると、窒素 (N)、硫黄 (S) 原子などを含むため着

色の原因になる。

本発明者らは、窒素、リン、硫黄などのヘテロ原子を含まない化合物で、かつ重合溶媒である極性有機溶媒より高沸点の化合物を添加すれば、低沸点の重合溶媒である極性有機溶媒と置き換わり、高温焼成時における着色を防止できるのではないかと仮説を立て鋭意検討したところ、
5 窒素、リン、硫黄などのヘテロ原子を含まない化合物で、かつ高沸点で、環状構造の化合物を使用すると着色防止に効果があることを見出した。
とくに、カルボニル基（C=O結合）を含む5員環構造を有する化合物は、一般にポリアミド酸の重合に使用される極性有機溶媒より大きな双
10 極子モーメント及び誘電率を有し、5員環由来の平面構造によりポリアミド酸と強く溶媒和するため、これら化合物を使用すると極性有機溶媒と置き換わり、高温焼成時における着色防止効果があることを見出した。

前記化合物の誘電率は、30以上、より好ましくは40以上である。
また、前記化合物の双極子モーメントは、3デバイ以上、より好ましくは4デバイ以上である。
15

本発明で用いる化合物は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン及びγ-ブチロラクトンから選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

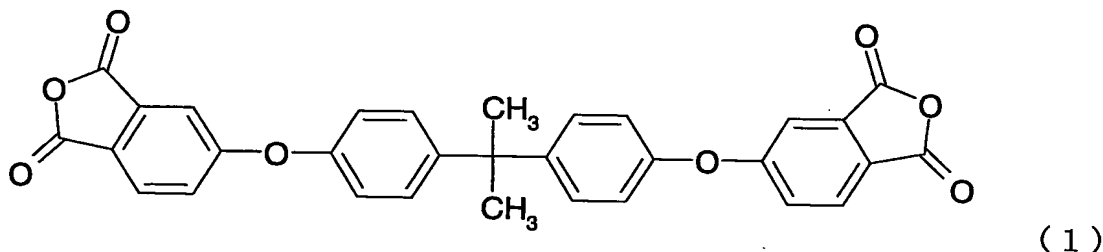
また、前記ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、
20 前記極性重合溶媒が150～900質量部、前記環状構造化合物が15～750質量部の範囲であることが好ましい。

また、前記ポリイミド前駆体は、前記極性重合溶媒中で重合され、その後に前記環状構造化合物が添加されていることが好ましい。

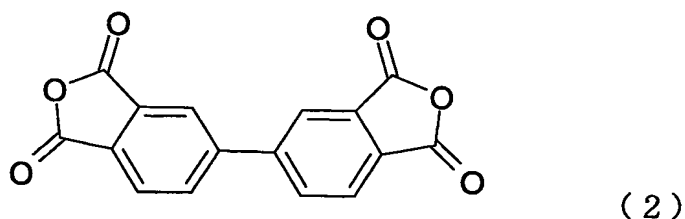
本発明のポリイミド被膜は、厚さ 50 ± 10 マイクロメートル（ μ m）のフィルム又は被膜に対して420ナノメートル（nm）の光を照射したとき、50%以上の透過率を示すことが好ましく、さらに好まし
25

くは60%以上、とくに好ましくは70%以上である。

- 芳香族テトラカルボン酸二無水物の例には、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホキシドテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。好ましい実施形態において、Xはフッ素置換脂肪族炭化水素基である。さらに好ましい実施形態において、本発明の芳香族テトラカルボン酸二無水物モノマー成分は、以下の式(1)のBPADAである。

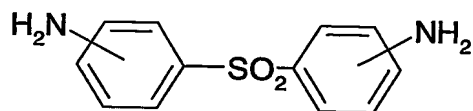


- もう一つのさらに好ましい実施形態において、Xは直接結合であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物モノマー成分は、以下の式(2)のビフェニルテトラカルボン酸二無水物、すなわちBPDAである。



- テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体としては、テトラカルボン酸、カルボン酸エステル、テトラカルボン酸二無水物などが挙げられるが、好ましいのはテトラカルボン酸二無水物である。
- 本発明の芳香族ジアミンは、前記一般式(I)又は一般式(II)の

- いずれかによって表わされる置換芳香族ジアミンである。好ましい実施形態において、Yはスルホンであり、芳香族ジアミンは以下の式(3)のビス[置換-アミノフェニル]スルホン(置換-DDS)である。メタ体であっても良いし、パラ体であっても良いが、好ましくはパラ体である。
- 5 ある。パラ-置換芳香族ジアミンの例には、ベンジジン、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]
- 10 プロパン(BAPP)及びビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS)が挙げられる。



(3)

- ジアミンまたはその誘導体としては、ジアミン、ジイソシアネート、ジアミノジシラン類が挙げられるが、好ましいのはジアミンである。
- 15 本発明のポリアミド酸溶液を製造する際に、SO₂官能基(例えば、4, 4-DDS)及び/又はAr-O-Arエーテル結合(例えば、BAPP又はBAPS)を含むジアミンを用いる場合、得られるポリイミドの色を薄める及び/又は靱性を改善する目的で第二ジアミンモノマーをそれと共に用いることが好ましい。この第二ジアミンモノマーは、
- 20 パラ-又はメタ-置換芳香族ジアミン、脂環式ジアミンのいずれかであることが可能である。メタ-置換芳香族ジアミンの例には、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPSM)、1, 3-メタフェニレンジアミン(MPDA)、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(m-ABP)、及び3, 4'-オキシジアニリン

(3, 4'-ODA)が挙げられる。脂環式ジアミンの例は、シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等が挙げられる。

本発明において、前記化学式(B)で示されるXが $-(CH_3)_2-$ であるBPADAは、示差走査熱量計(DSC)による融点吸熱ピーク温度が187℃以上であり、かつ融点オンセット吸熱温度未満では実質的に吸熱も発熱もないことが好ましい。このようなBPADAを用いると、さらに透明性を高く維持できる。

また、前記化学式(A)で示される化合物がピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA、化学式(1))の場合、前記化学式(B)で示されるBPADA(化学式(2))の配合割合は、BPDA:BPADA=9:1~5:5の範囲であることが好ましい。この範囲であれば、透明性を高く維持したままで強靱性を高くできる。

芳香族テトラカルボン酸二無水物に他の官能基を導入すると、コストが高くなる傾向となる。とくにフッ素を導入すると製造コストは大幅に高くなる。この理由から、前記化学式(2)に示すピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)が好ましい。

好ましい実施形態において、本発明のポリアミド酸又は被膜溶液は、極性有機溶媒中において90℃より低い温度で不活性雰囲気において上述した芳香族テトラカルボン酸二無水物(2官能酸無水物ともいう)成分及び芳香族ジアミンモノマー成分を反応又は重合させることにより製造される。反応時間は6時間以上である。

ポリアミド酸又は被膜溶液を製造する場合、2官能酸無水物成分及びジアミンモノマー成分を可能な限り等モル比で反応させて重合度を上げることが好ましい。従って、2官能酸無水物/ジアミンのモル比を0.9~1.1/1.0、さらに好ましくは1.00~1.04/1.0の

範囲に維持することが好ましい。本発明のポリアミド酸溶液中のポリアミド酸の分子量は、好ましくは5,000～500,000、さらに好ましくは15,000～100,000である。

本発明において有用な極性有機溶媒は、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、 γ -ブチロラクトン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどが挙げられる。好ましい溶媒はN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)である。これらの溶媒を単独で又は混合物としてあるいはトルエン、キシレン、すなわち芳香族炭化水素などの他の溶媒と混合して用いることができる。

反応混合物は、2官能酸無水物成分及びジアミンモノマー成分に加えて、得られるポリイミド被膜又はフィルムの透明性及びイエローネスインデックス特性に悪影響を及ぼさない加工助剤又は流動補助剤(例えば、モダフロウ(MODAFLOW)(登録商標)流動補助剤)、酸化防止剤、染料、無機顔料(例えば、二酸化チタン、 TiO_2)、及び充填剤(例えば、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレン/プロピレンコポリマー)などの添加剤を含有することもできる。

ポリアミド酸溶液の取り扱いを容易にするために、溶液中のポリアミド酸の濃度は、約10～30重量%、好ましくは約20～約25重量%の範囲であり、また溶液の粘度は約1～約5,000ポイズの範囲であることが好ましい。

ポリアミド酸溶液を製造すると、それを光学的に有用な物品上にキャ

スト又は被覆することができる。本発明と共に用いることが考慮されている光学的に有用な物品には、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス、光ファイバーケーブル、導波管、太陽電池及び特開 2 0 0 3 - 5 5 4 8 号公報に記載されている電子写真装置のトナーの吸収波長光の一部を透過させる透明定着フィルムや、特開昭 5 8 - 1 5 3 9 5 7 号公報に記載の電子写真装置の画像記録方法として使用される感光体の透明環状支持体などが挙げられるが、それらに限定されない。

極性有機溶媒は、キャスト又は被覆工程が完了すると、ポリアミド酸溶液から除去され、ポリアミド酸は化学的に又は熱的にイミド化されてポリイミドになる。

好ましい実施形態において、約 5 ～ 約 2, 5 0 0 ポイズの範囲の粘度を有する 2 0 ～ 2 5 重量%ポリアミド酸溶液は、ガラス板又はステンレス鋼板などの上に規定された厚さでキャストされる。極性溶媒の除去及びポリアミド酸のイミド化は、その後、逐次に又は同時に行われる。さらに好ましい実施形態において、ポリアミド酸溶液は、対象物表面上にキャストされ、8 0 ～ 1 2 0 ℃の温度で 3 0 ～ 1 2 0 分にわたり乾燥されて、フィルムを形成する。次に、温度を 2 0 0 ℃に上げ、この温度を 1 0 ～ 1 8 0 分にわたり維持する。その後、温度を 2 5 0 ～ 3 0 0 ℃に上げ、この温度を 3 0 ～ 1 2 0 分にわたり維持して、フィルムをイミド化してポリイミドフィルムにする。

あるいは、イミドを化学的イミド化法によって閉環することができる。好ましい実施形態において、無水酢酸及び第三アミンは、閉環用の触媒として用いられる。さらに好ましい実施形態において、メタンスルホン酸などの強酸が触媒として用いられ、共沸水はトルエンなどの共溶媒を用いることにより除去される。

もう一つの好ましい実施形態において、本発明のポリアミド酸溶液は、

光ファイバーに塗料として塗布される。とくに、光ファイバーは塗布装置に通され、約 5 ～ 25 ポイズの範囲の粘度を有する 20 ～ 25 重量% ポリアミド酸溶液は、ファイバーの長さにわたって塗布される。その後、極性触媒の除去及びポリアミド酸のイミド化は、好ましくは、被覆された光ファイバーを 120℃～300℃の温度ゾーンでオープンに 0.3メートル/分 (m/min) ～ 9.3～12.4 m/min の速度で通すことにより行われる。

得られるポリイミドフィルム又は被膜は本質的に無色透明である。好ましい実施形態において、フィルム又は被膜は、厚さ 50 ± 10 マイクロメートル (μm) のフィルム又は被膜に対して 420 ナノメートル (nm) の光を照射したとき、少なくとも 50% の透過率を示す。

また、本発明の好ましいポリイミド被膜のガラス転移温度 (T_g) は、200℃以上であり、より好ましくは 250℃以上である。

また、本発明の好ましいポリイミド被膜は、吸水率が、2.0% 以下である。

前記ポリイミド被膜の少なくとも片面には、さらに少なくとも一層の透明膜を形成しても良い。透明性を損なわず、次に述べる透明導電膜との接着性を上げるためである。透明膜の一例としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化窒化ケイ素、酸化タンタル、ダイヤモンドライクカーボンなどの透明性薄膜が挙げられる。これらの透明膜は単層又は積層して使用することができる。好ましい膜厚は、50 nm ～ 5 μm の範囲である。これらの透明膜は、例えば、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマ CVD などによって形成できる。

前記ポリイミド被膜又は前記透明膜の少なくとも片面には、さらに少なくとも一層の透明導電膜を形成しても良い。前記透明導電膜の電気抵

抗率は、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。透明導電膜としては、例えばインジウム－錫酸化物合金等があり、膜厚は $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。この導電膜は、例えば、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマCVDなどによって形成できる。また前記の膜を 170°C 以上の高温で比較的短時間で熱処理（アニール処理）することにより透明性、耐熱性、導電性を向上させてもよい。本発明のポリイミド被膜は高い T_g を有するためアニール処理ができる。

実施例

10 各実施例及び比較例で製作したポリイミドフィルムの諸特性は、下記の測定方法で測定した。

（１）光透過率の測定

島津製作所社製の分光光度計UV-2550を使用して、 420 nm の光透過率を測定した。

15 （２）吸水率の測定

ASTM D570に準じて、ポリイミドフィルムを 150°C の温度で30分間乾燥させ、重量（A）を測定後、純水に24時間浸漬し、取り出し、再び重量（B）を測定し、次式で吸水率を求めた。

$$\text{吸水率}(\%) = [(B - A) / A] \times 100$$

20 （３）X線光電子分光分析（XPS）

リガク社のX線光電子分光分析装置XPS-700を用いて、ポリイミド表面をXPS分析した。XPS分析により得られた酸素の $1s$ 軌道（ $01s$ ）由来のスペクトルを各結合ピークがガウス分析であると仮定して、波形分離を行い、イミド化の度合いを評価した。

25 （４）ガラス転移温度

セイコーインスツルメント社製の動的粘弾性装置DM6100を用い

て、縦：8 mm、横：30 mmのポリイミドフィルムに、振幅98 mN、周波数1.0 Hzの正弦荷重をかけ、2℃/分の昇温速度の過程における貯蔵弾性率及び損失エネルギーを求めることにより、ガラス転移温度を測定した。

5 (5) ポリイミドフィルムの膜厚

日本真空技術社製水晶振動式成膜コントローラーCR TM-6000を用いて膜厚を測定した。

(6) 電気抵抗率

J I S K 7194に準じて、4探針法で電気抵抗率を測定した。

10 (7) 密着試験

Quad group社製セバスチャンV型テスターを用い、エポキシ樹脂接着剤付きアルミニウム製スタッドピンとエポキシ樹脂接着剤付きセラミック製のバックングプレートを用いて測定した。

(8) 強靱性の測定

15 フィルムを指で折りたたみ、さらに爪で強くこすって折り目をしっかりと作り、開いて平らにし、再度爪で強くこすって折り目をしっかりと作る試験を10回繰り返した。この試験でひび割れ又は破れができたものは×、できなかったものは○とした。

(9) 透明導電性薄膜の分析

20 ・X線光電子分光分析 (X P S)

リガク社のX線光電子分光分析装置X P S-700を用いて、ポリイミド表面に形成した透明導電性薄膜の表面をX P S分析した。

・薄膜X線回折 (X R D)

リガク社の薄膜X線回折分析装置を用いて、ポリイミド表面に形成した透明導電性薄膜の表面をX R D分析した。

25 (10) 透明導電性薄膜の膜厚

日本真空技術社の水晶振動式成膜コントローラC R T M - 6 0 0 0を用いて、透明導電性薄膜の膜厚を求めた。

(実施例 1)

(a) ポリイミド前駆体 (ポリアミド酸) 液の合成

- 5 5 0 0 m L の 3 つ口フラスコに、ポリテトラフルオロエチレン製の攪拌羽を取り付けた攪拌棒と窒素ガス導入管を取り付けて重合容器とし、反応はすべて、窒素雰囲気下で行なった。ポリイミド前駆体液の固形分が 2 8 質量% となるように、ジアミン成分として、和歌山精化工業社から商品名 “セイカキューアール S” で販売されている 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン (4 4 D D S) 3 3. 5 6 5 g (0. 1 3 5 m o l)、
- 10 重合溶媒として三菱ガス化学社から販売されている N, N - ジメチルアセトアミド (D M A C) 2 1 6. 0 g を投入し、4 4 D D S が D M A C に完全に溶解後、ジアミン成分に対してモル比で 1. 0 3 倍の 2 官能酸無水物として、三菱化学社から商品名 “B P D A” で販売されている
- 15 フェニルテトラカルボン酸二無水物 (B P D A) 2 8. 6 9 g (0. 0 9 7 6 m o l) 及び上海市合成樹脂研究所から商品名 “B P A D A” で販売されている 2, 2 - ビス [4 - (ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物 (B P A D A) 2 1. 7 4 7 (0. 0 4 1 8 m o l) を固体のままで 5 分間かけて添加し、室温で 1 時間反応させたのち、
- 20 4 0 °C で 1 2 時間反応させ、粘度 2 0 5 ポイズの粘ちょうなポリイミド前駆体液を得た。次に、ポリイミド前駆体液の固形分を 1 0 0 質量部としたとき、環状構造化合物が 4 3 質量部となるよう、ハンツマン社製の炭酸プロピレン 3 6. 0 g を添加した。前記 “B P A D A” は、図 1 に示すとおり、示差走査熱量計 (D S C) による融点吸熱ピーク温度が 1
- 25 8 9. 9 6 °C であり、かつ融点オンセット吸熱温度 (1 8 7. 2 6 °C) 未満では実質的に吸熱も発熱も存在しない。これは、透明性に悪影響を

与える低温領域の不純物が極めて少ないか、まったく無いことを意味している。

(b) ポリイミドフィルムの製造

ポリイミド前駆体液をデシケータに入れ、その中で 1.33×10^3 Pa (10 mmHg) の圧力で1時間にわたり保持して、溶液のガス抜きを行った。その後、ガス抜きされた溶液を剥離被覆されたガラス板上にキャストして、調整用間隙を有する引落としバーを介してキャストフィルムの幅方向の厚みを均一にした。その後、キャストされたガラス板をオープンに入れ、フィルムを80℃で45分、次に120℃で30分、
10 その次に150℃で30分、その後300℃で30分間イミド化反応をさせて硬化させた。その後、ガラス板をオープンから取り出し、室温まで冷却し、フィルムをガラス板から剥離した。このポリイミドフィルムの光透過率及び吸水率を測定した。ガラス転移温度は、304℃であった。

15 (実施例2～6)

実施例1において、表3に記載の環状構造化合物を表1に記載の質量部で添加した以外は実施例1と同様にしてポリイミド前駆体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率及び吸水率を測定した。ポリイミドフィルムのガラス転移温度は、いずれも30
20 4℃であった。

(比較例1～8)

実施例1において、表4に記載の化合物を表1に記載の質量部で添加した以外は、実施例1と同様にしてポリイミド前駆体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率及び吸水率を測
25 定した。

以上の条件と結果を表1，2にまとめ、表3に本発明の実施例1～6

における添加剤の構造式、表 4 に比較例 1 ～ 8 の添加剤の構造式を示す。

表 1

	添加剤	添加剤(質量部)	沸点(℃)	比重
実施例 1	炭酸プロピレン	43	242	1.21
実施例 2	炭酸プロピレン	214	242	1.21
実施例 3	炭酸エチレン	43	238	1.32
実施例 4	炭酸エチレン	214	238	1.32
実施例 5	γ-ブチロラクトン	43	204	1.13
実施例 6	γ-ブチロラクトン	214	204	1.13
比較例 1	DMAC(重合溶媒)	43	164	0.94
比較例 2	NMP	43	202	1.03
比較例 3	DMSO	43	189	1.10
比較例 4	ジグリム	43	162	0.95
比較例 5	ブチレノール	43	171	0.90
比較例 6	テトラヒドロフラン	43	66	0.89
比較例 7	シクロヘキサン	43	131	0.95
比較例 8	スルホラン	43	285	1.26

表 2

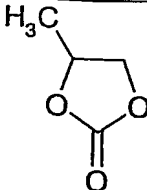
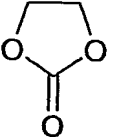
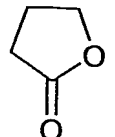
	誘電率	双極子モーメント (デバイ)	膜厚 (μm)	光透過率 (%)	吸水率 (%)
実施例 1	66.1	4.9	52	76.9	1.9
実施例 2	66.1	4.9	52	76.6	1.9
実施例 3	89.8	4.9	51	73.5	1.8
実施例 4	89.8	4.9	49	74.3	1.8
実施例 5	39.0	4.3	48	72.8	1.7
実施例 6	39.0	4.3	54	75.2	1.8
比較例 1	38.9	3.7	53	67.0	2.4
比較例 2	32.6	4.1	51	58.8	2.3
比較例 3	46.7	3.9	51	48.7	2.5
比較例 4	7.2	2.0	49	67.9	2.3
比較例 5	9.4	2.1	52	62.5	2.2
比較例 6	7.5	1.8	55	66.3	2.4
比較例 7	14.0	3.3	46	55.9	2.3
比較例 8	43.3	4.8	48	57.0	1.8

(備考) 添加剤質量部の数値は、ポリイミド前駆体(固形分)を100

5 質量部としたときの添加剤の質量部を示す。

表 3

実施例 1 ～ 6 の添加剤構造式

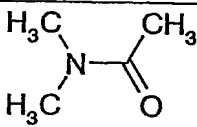
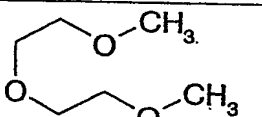
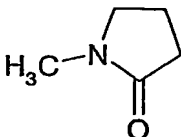
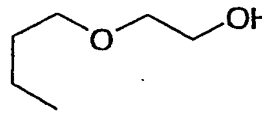
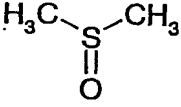
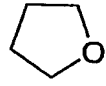
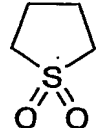
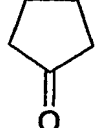
5 炭酸プロピレン		炭酸エチレン	
γ-ブチロラクトン			

10

表 4

15

比較例 1 ～ 8 の添加剤構造式

DMAC		ジグリム	
20 NMP		ブチルセロソルブ	
DMSO		テトラヒドロフラン	
25 スルホラン		シクロペンタノン	

以上の結果から明らかなとおり、本発明の実施例 1 ～ 6 は、ガラス転移温度が高いだけでなく、比較例 1 ～ 8（従来技術）に比較して、光透過率が高く、透明性が高く、かつ X P S 分析の結果、イミド化がより進むため、吸水率の低いポリイミド被膜とすることができた。

5 （実施例 7）

 （1）芳香族ジアミン

芳香族ジアミンとしては、前記化学式（I）のパラ体である 4，4－D D S：和歌山精化工業社から商品名“セイカキューア－S”で販売されている 4，4’－ジアミノジフェニルスルホンを用いた。

10 （2）脂環式ジアミン

脂環式ジアミンとしては、N B D A：三井化学社から商品名“N B D A”で販売されているノルボルナンジアミンを用いた。

 （3）2 官能酸無水物

2 官能酸無水物としては、前記化学式（A）の B P D A：三菱化学社製、商品名“B P D A”で販売されているピフェニルテトラカルボン酸二無水物モノマー、及び前記化学式（B）の 2，2－ビス〔4－（ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物（B P A D A）：上海市合成樹脂研究所製、商品名“B P A D A”を用いた。

 （3）極性有機溶媒

20 極性有機溶媒としては、D M A C：三菱ガス化学社から販売されている N，N－ジメチルアセトアミドを用いた。

 （4）ラクトン化合物

ラクトン化合物は、三菱化学社製の γ－ブチロラクトンを用いた。

 （5）その他の希釈溶媒

25 テトラヒドロフラン及びブチルセロソルブは和光純薬社製、イソホロンはダイセル化学社製をそれぞれ用いた。

(6) サンプルの製造および試験方法

(a) ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液の合成

一定量のジアミンモノマーおよびDMA C溶媒を反応器に投入し、ジアミンモノマーがDMA C溶媒に完全に溶解するまで窒素雰囲気下で攪拌し、40℃で還流した。その後、一定量の2官能酸無水物モノマーを反応器に添加し、ポリアミド酸溶液を生成させた。ポリアミド酸溶液を製造するために用いた2官能酸無水物成分とジアミンモノマー成分とのモル比は、1.03/1.0であった。また、溶媒とポリアミド酸固形分の混合比は、固形分が28質量%となるようにした。重合反応終了後、
5 γ -ブチロラク톤を所定量添加した。ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、極性重合溶媒は257質量部、 γ -ブチロラク톤等の添加物は表5, 6に記載のとおり添加した。

(b) ポリイミドフィルムの製造

ポリアミド酸溶液をデシケータに入れ、その中で10 mmHgの圧力で1時間にわたり保持して、溶液のガス抜きを行った。その後、ガス抜きされた溶液を剥離被覆されたガラス板上にキャストして、調整用間隙を有する引落としバーを介してキャストフィルムの幅方向の厚みを均一にした。その後、キャストされたガラス板をオープンに入れ、フィルムを80℃で45分、次に120℃で30分、その次に150℃で30分、
15 その後300℃で30分間イミド化反応をさせて硬化させた。その後、ガラス板をオープンから取り出し、室温に冷やし、フィルムをガラス板から剥離した。その後、光透過率と強靱性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表5, 6に示す。

(実施例8～15)

25 実施例7において、表5, 6に記載のとおりジアミン又は2官能酸無水物のモル比を変更した以外は、実施例7と同様にしてポリイミド前駆

体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率、強靱性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表 5, 6 に記載する。

(実施例 16)

- 5 実施例 7 において、ジアミンを表 5, 6 に記載のモル比で 4, 4-D S / N B D A に、2 官能酸無水物を B P D A のみに変更した以外は、実施例 7 と同様にしてポリイミド前駆体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率、強靱性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表 5, 6 に記載する。

10 (実施例 17)

(a) ポリイミド前駆体 (ポリアミド酸) 液の合成

- 500 mL の 3 つ口フラスコに、ポリテトラフルオロエチレン製の攪拌羽を取り付けた攪拌棒と窒素ガス導入管を取り付けて重合容器とし、反応はすべて、窒素雰囲気下で行なった。ポリイミド前駆体液の固形分
- 15 が 28 質量% となるように、ジアミン成分として、NBDA 28.317g (0.184mol)、重合溶媒としてDMAC216.0gを投入し、よく攪拌した後、ジアミンに対してモル比で 1.03 倍の 2 官能酸無水物として、BPDA 55.683g (0.189mol) を固体のままで 5 分間かけて添加した。15 分後、反応溶液はヨーグルト状となった。ほどなく反応温度が急上昇し約 6
- 20 0℃に達し、溶液はヨーグルト状から粘ちょうな液体となった。さらに 40℃で 12 時間反応させ前駆体液を得た。次にポリイミド前駆体液の固形分を 100 質量部としたとき、環状構造化合物が 43 質量部となるよう、 γ -ブチロラクトン 36.0 g を添加した。実施例 7 と同様にしてポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率、
- 25 強靱性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表 5, 6 に示す。

表 5

	モノマー		添加剤 (質量部 ^{*2})
	酸無水物成分 (モル比 ^{*1})	ジ・アミン成分 (モル比 ^{*1})	
実施例 7	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (90/10)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 8	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (80/20)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 9	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 10	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (60/40)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 11	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (50/50)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 12	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ-ブチロラクトン (43)
実施例 13	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ-ブチロラクトン (143)
実施例 14	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 15	3, 3-DDS (100)	BPDA/BPADA (75/25)	γ-ブチロラクトン (42)
実施例 16	4, 4-DDS/NBDA (70/30)	BPDA (100)	γ-ブチロラクトン (43)
実施例 17	NBDA (100)	BPDA (100)	γ-ブチロラクトン (43)
比較例 9	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (90/10)	—
比較例 10	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (80/20)	—
比較例 11	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	—
比較例 12	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (60/40)	—
比較例 13	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (50/50)	—
比較例 14	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	テトラヒドロフラン (214)
比較例 15	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	ブチルセロソルブ (214)
比較例 16	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	イソホロン (214)
比較例 17	3, 3-DDS (100)	BPDA/BPADA (75/25)	—
比較例 18	4, 4-DDS/NBDA (70/30)	BPDA (100)	—
比較例 19	NBDA (100)	BPDA (100)	—

(備考) 添加物の欄の () 内の数値は、ポリイミド前駆体 (固形分) を 100 質量部としたときの添加剤の質量部を示す。

表 6

	膜厚 (μm)	光透過率 (%)	強靱性	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 7	5 2	7 3 . 2	○	3 3 8
実施例 8	4 9	7 2 . 4	○	3 1 6
実施例 9	5 3	7 6 . 3	○	3 0 4
実施例 10	5 1	7 4 . 7	○	2 8 7
実施例 11	4 8	7 3 . 5	○	2 7 0
実施例 12	4 8	7 2 . 8	○	3 0 4
実施例 13	5 4	7 5 . 2	○	3 0 4
実施例 14	5 6	7 1 . 9	○	3 0 4
実施例 15	4 9	7 6 . 7	○	2 5 0
実施例 16	5 1	6 8 . 7	○	3 1 5
実施例 17	5 2	6 6 . 4	○	2 3 9
比較例 9	5 2	6 7 . 8	○	3 3 8
比較例 10	4 9	6 8 . 7	○	3 1 6
比較例 11	5 3	6 7 . 0	○	3 0 4
比較例 12	5 1	6 6 . 1	○	2 8 7
比較例 13	4 8	6 9 . 8	○	2 7 0
比較例 14	5 7	6 5 . 8	○	3 0 4
比較例 15	5 3	6 2 . 7	○	3 0 4
比較例 16	5 7	0 . 2	×	—
比較例 17	5 0	7 2 . 5	○	2 5 0
比較例 17	4 8	6 7 . 7	○	3 1 5
比較例 18	5 2	6 5 . 8	○	2 3 9

表 5, 6 において、実施例 1 ~ 8 は本発明の範囲内であったので、透明性も強靱性も高かった。これに対して実験番号 9 ~ 1 6 はラクトン化合物を添加しなかったため、透明性は本発明の実施例品よりも低かった。

5 (実施例 1 8)

高周波 (R F) マグネトロンスパッタ装置のスパッタ電極上にスズが 5 質量%ドーピングされた酸化インジウムを、基板側に実施例 1 のポリイミド前駆体液から作製した厚み $75\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムをターゲットから 100mm の位置に取り付けた。次に、油回転ポンプを用いて粗引き減圧し、さらに油拡散ポンプを用いて $2.0 \times 10^{-4}\text{Torr}$ まで真空引きを行なった。次に、アルゴンガスを 97sccm 、酸素ガスを 3sccm 流入させて、 $1.0 \times 10^{-2}\text{Torr}$ に保った。次に、R F 進行波 250W 、R F 反射波 0W で、約 30 分間スパッタすること

により酸化インジウム・スズ（ITO）からなる透明性導電薄膜を300 nm厚で形成し、大気中200℃でアニールして透明導電性フィルムを得た。

この透明導電性薄膜の380 nmから780 nmにおける光透過率は80%以上であった。また透明導電性薄膜は密着試験において薄膜が剥離することはなかった。透明導電性フィルムの電気抵抗率は $1.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。

（実施例19）

高周波（RF）マグネトロンスパッタ装置のスパッタ電極上にシリコンターゲットを、基板側に実施例1のポリイミド前駆体液から作製した厚み50 μm のポリイミドフィルムをターゲットから100 mmの位置に取り付けた。次に、油回転ポンプを用いて粗引き減圧し、さらに油拡散ポンプを用いて $2.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ まで真空引きを行なった。次に、窒素ガスを40 sccm、アルゴンガスを60 sccm流入させて、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ に保った。次に、RF進行波400 W、RF反射波0 Wで、約30分間スパッタすることによりポリイミドフィルム上に酸化窒化シリコン（ $\text{SiO}_{0.90}\text{N}_{0.58}$ ）からなる透明膜を110 nmの厚さで形成した。 $\text{SiO}_{0.90}\text{N}_{0.58}$ はXPS及びXRD分析により確認した。酸化窒化シリコンの透明膜を形成しても、光透過率は76.9%であり、実施例1とほぼ変わらなかった。

次に酸化窒化シリコンの透明膜上に、実施例18と同様に透明導電薄膜を形成した。

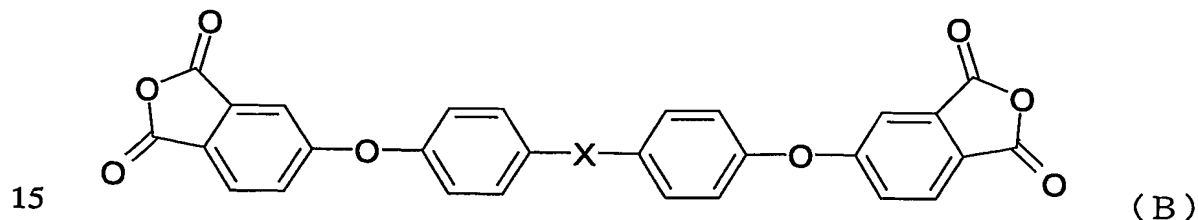
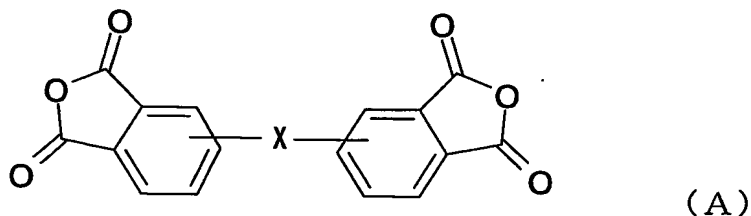
この透明導電性薄膜の380 nmから780 nmにおける光透過率は80%以上であった。また透明導電性薄膜は密着試験において薄膜が剥離することはなかった。透明導電性フィルムの電気抵抗率は $1.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。

請求の範囲

1. 少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、
 少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、
 極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、

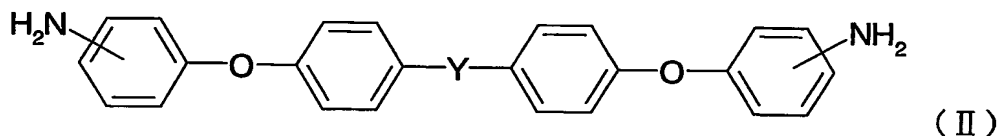
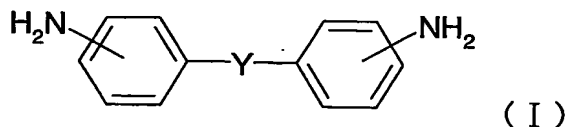
5 さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物であることを特徴とするポリイミド前駆体液組成物。

2. 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体が、下記の化学式
 10 (A) 及び化学式 (B) (式中、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂-、-CF₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-又は直接結合を表わす) から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。



3. 前記ジアミン又はその誘導体が、下記の化学式 (I) 及び化学式 (I I) (式中、Yは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂-、-CF₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CO-又は
 20 は直接結合を表わす) から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求

項 1 に記載のポリイミド前駆体液組成物。



5 4. 前記環状構造化合物の誘電率が、30以上である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

5. 前記環状構造化合物の双極子モーメントが、3デバイ以上である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

10

6. 前記ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、前記極性重合溶媒が150～900質量部、かつ前記環状構造溶媒が15～750質量部の範囲である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

15 7. 前記ポリイミド前駆体は、前記極性重合溶媒中で重合され、その後に前記環状構造化合物が添加されている請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

8. 少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、
20 少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で

構成される環状構造化合物であるポリイミド前駆体液組成物をイミド転化させたポリイミド被膜。

9. 前記ポリイミド被膜が、厚さ 50 ± 10 マイクロメートル (μm)
5 のフィルム又は被膜に対して 420 ナノメートル (nm) の光を照射したとき、 50% 以上の透過率を示す請求項 8 に記載のポリイミド被膜。

10. 前記ポリイミド被膜のガラス転移温度 (T_g) が、 200°C 以上である請求項 8 に記載のポリイミド被膜。

10

11. 前記ポリイミド被膜の吸水率が、 2.0% 以下である請求項 8 に記載のポリイミド被膜。

12. 前記ポリイミド被膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の
15 透明導電膜を形成した請求項 8 に記載のポリイミド被膜。

13. 前記透明導電膜の電気抵抗率が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項 12 に記載のポリイミド被膜。

20 14. 前記ポリイミド被膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明膜を形成した請求項 8 に記載のポリイミド被膜。

15. 前記透明膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明導電膜を形成した請求項 14 に記載のポリイミド被膜。

25

16. 前記透明導電膜の電気抵抗率が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であ

る請求項 1 5 に記載のポリイミド被膜。

補正書の請求の範囲

[2004年4月22日(22.04.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び8は補正された。(4頁)]

1. (補正後) 少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、
導体と、

5 少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、

極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、

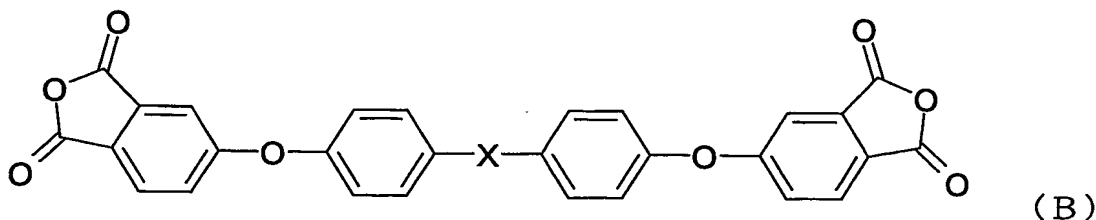
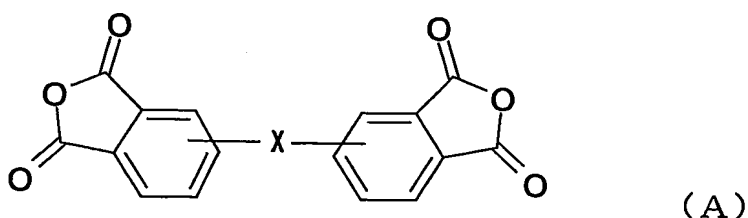
さらに、カルボニル基(C=O結合)を含む5員環構造の環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成され、窒素、リン、硫黄のヘテロ原子を含まない

10 い環状構造化合物であることを特徴とするポリイミド前駆体液組成物。

2. 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体が、下記の化学式

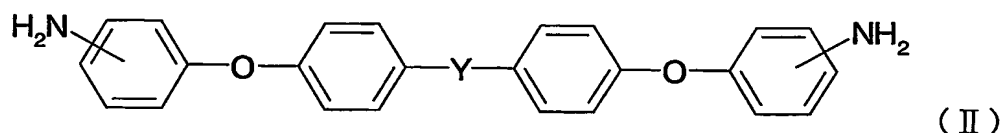
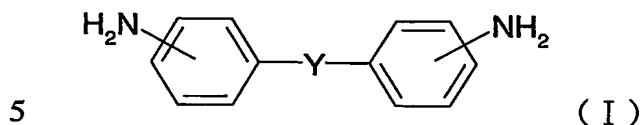
(A) 及び化学式(B) (式中、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂-、-CF₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-

15 -又は直接結合を表わす) から選ばれる少なくとも1種の化合物である
請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。



20 3. 前記ジアミン又はその誘導体が、下記の化学式(I) 及び化学式

(I I) (式中、Yは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 又は直接結合を表わす) から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。



4. 前記環状構造化合物の誘電率が、30以上である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

10

5. 前記環状構造化合物の双極子モーメントが、3デバイ以上である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

6. 前記ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、前記極性重合溶媒が150～900質量部、かつ前記環状構造溶媒が15～750質量部の範囲である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物

15

7. 前記ポリイミド前駆体は、前記極性重合溶媒中で重合され、その後に前記環状構造化合物が添加されている請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

20

8. (補正後) 少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘

導体と、少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、

さらにカルボニル基（C＝O結合）を含む5員環構造の環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成され、窒素、リン、硫黄のヘテロ原子を含まない環状構造化合物を含むポリイミド前駆体液組成物をイミド転化させたポリイミド被膜。

9. 前記ポリイミド被膜が、厚さ 50 ± 10 マイクロメートル（ μm ）のフィルム又は被膜に対して420ナノメートル（nm）の光を照射したとき、50%以上の透過率を示す請求項8に記載のポリイミド被膜。

10. 前記ポリイミド被膜のガラス転移温度（ T_g ）が、200℃以上である請求項8に記載のポリイミド被膜。

15

11. 前記ポリイミド被膜の吸水率が、2.0%以下である請求項8に記載のポリイミド被膜。

12. 前記ポリイミド被膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明導電膜を形成した請求項8に記載のポリイミド被膜。

20

13. 前記透明導電膜の電気抵抗率が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項12に記載のポリイミド被膜。

14. 前記ポリイミド被膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明膜を形成した請求項8に記載のポリイミド被膜。

25

15. 前記透明膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明導電膜を形成した請求項14に記載のポリイミド被膜。

- 5 16. 前記透明導電膜の電気抵抗率が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項15に記載のポリイミド被膜。

P C T 1 9 条 (1) の規定に基づく説明書 (P C T 規則 4 6 . 4)

1. 補正の説明

補正後の請求項 1 の補正箇所は、明細書 5 頁 6 - 1 2 行に記載されている。

2. 本願発明と各引用文献との対比

各引用文献をすべて組み合わせてみても、本願の請求項 1 の「カルボニル基 (C=O 結合) を含む 5 員環構造の環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は 200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成され、窒素、リン、硫黄のヘテロ原子を含まない環状構造化合物」という構成は、記載も示唆もされていない。

前記構成の相違により、本願発明は、「カルボニル基 (C=O 結合) を含む 5 員環構造を有する化合物は、一般にポリアミド酸の重合に使用される極性有機溶媒より大きな双極子モーメント及び誘電率を有し、5 員環由来の平面構造によりポリアミド酸と強く溶媒和するため、これら化合物を使用すると極性有機溶媒と置き換わり、高温焼成時における着色防止効果があることを見出した。」(明細書の 5 頁 8 - 1 2 行) という作用・効果が得られる。

このような特有の作用及び効果は、当業者といえども各引用文献からは予測することはできない。

3. まとめ

以上のとおりであり、本願発明は、新規性も進歩性も有すると信ずる。

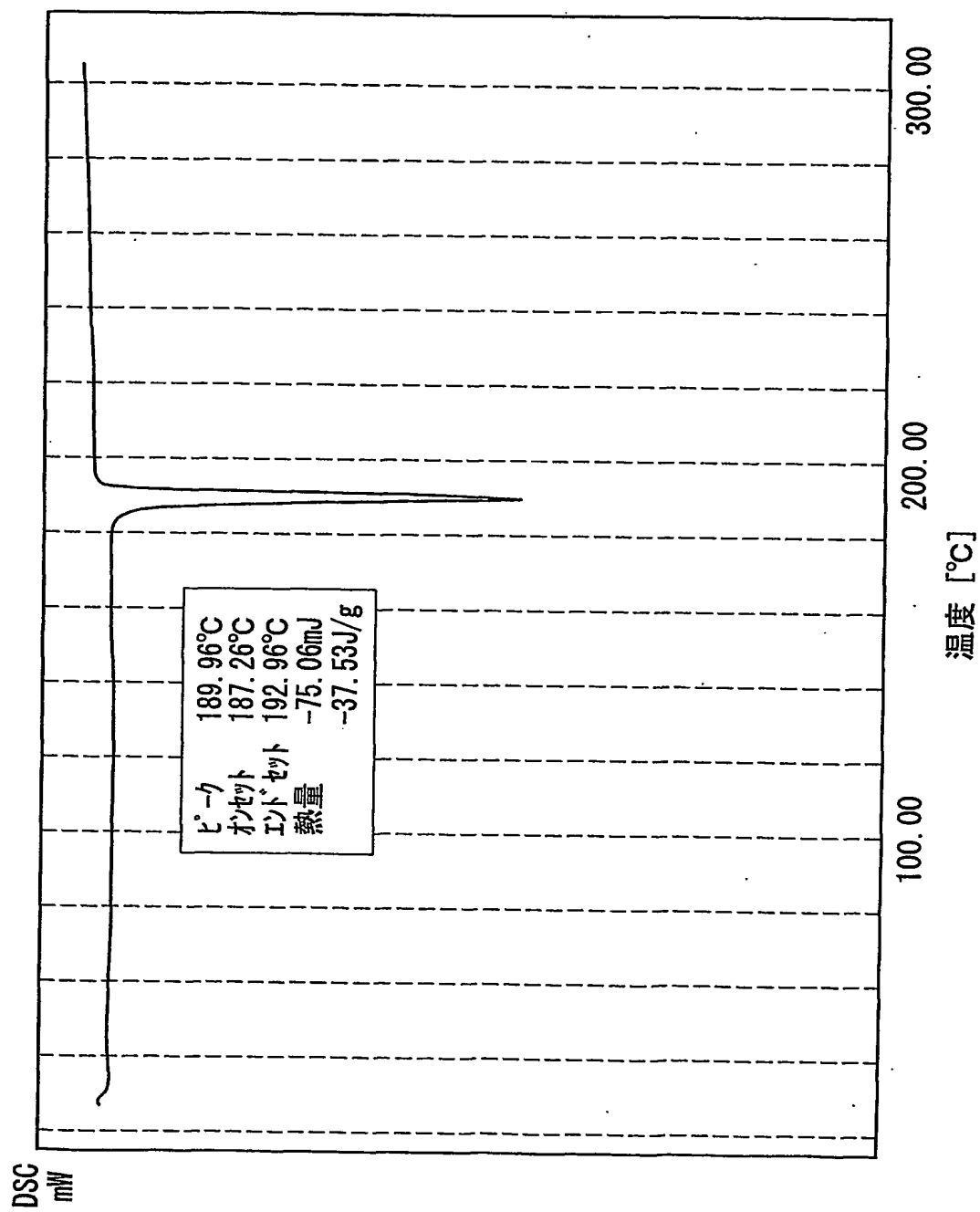


FIG. 1

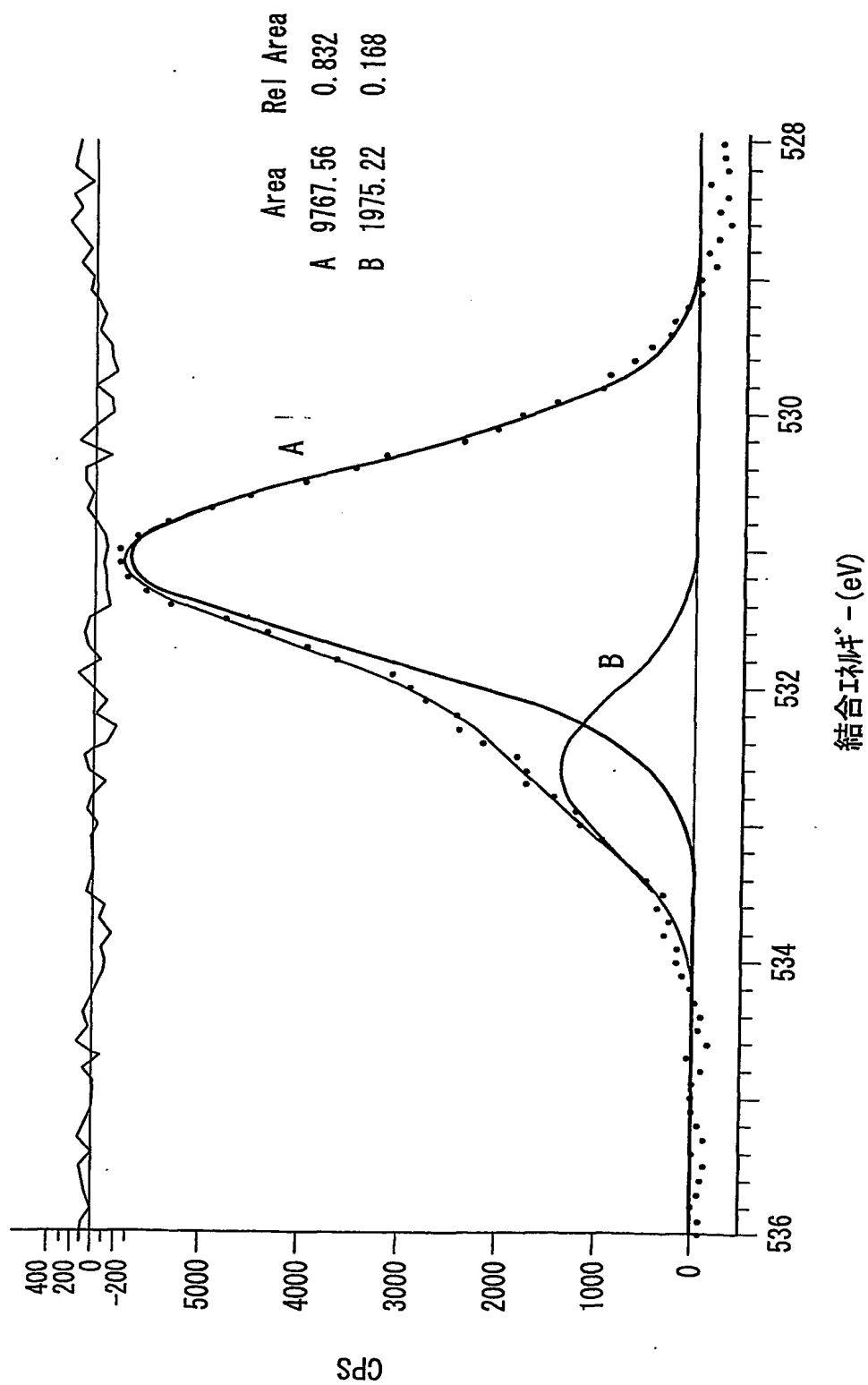


FIG. 2

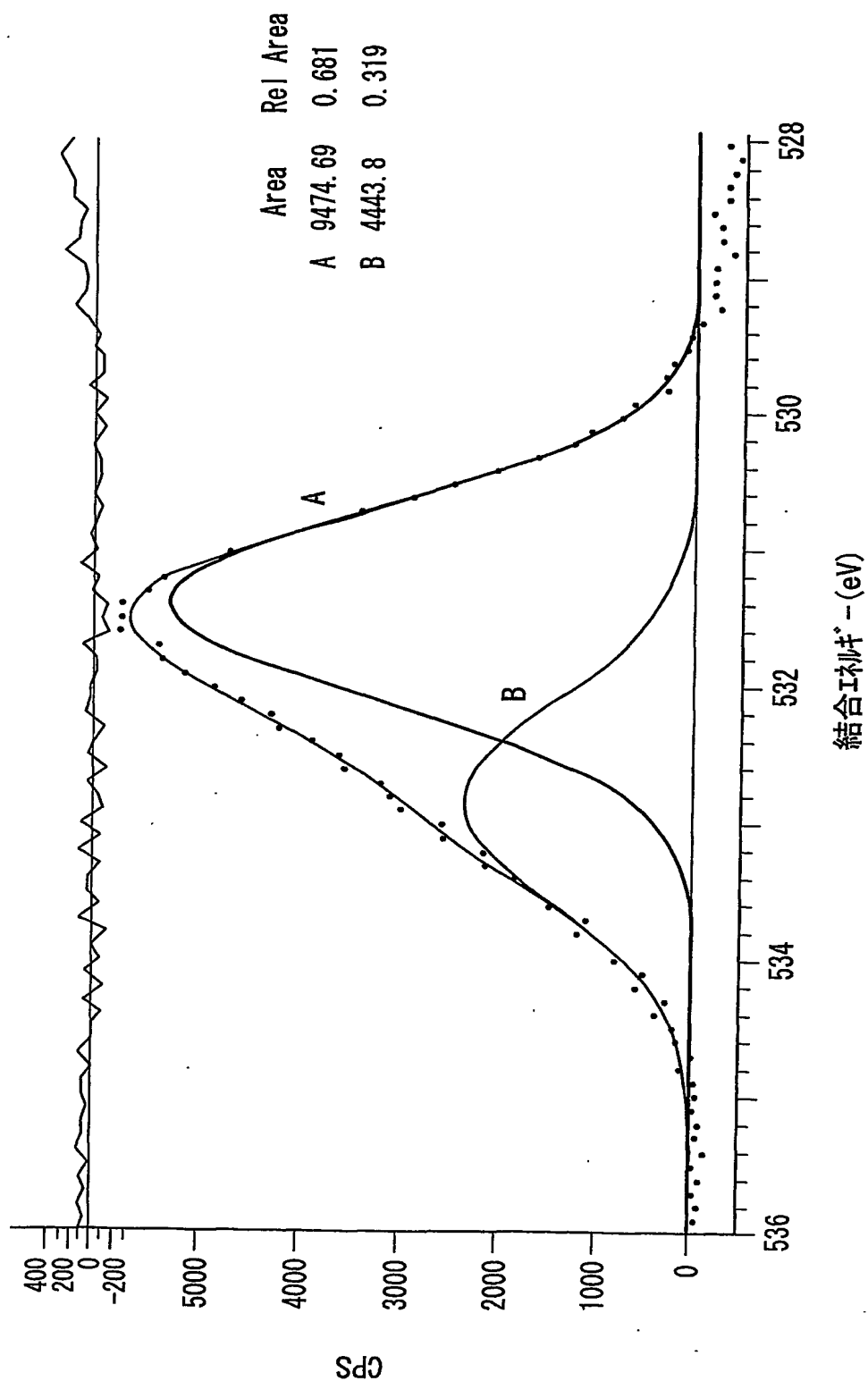


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L79/08, C09D179/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L79/00-79/08, C09D179/00-179/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-207014 A (Kaneka Corp.), 26 July, 1994 (26.07.94), Claims Par. No. [0001], [0010] (Family: none)	1-16
X	JP 2000-305280 A (Toray Industries, Inc.), 02 November, 2000 (02.11.00), Claims; Par. No. [0006], [0007] (Family: none)	1-5
A	JP 2000-226517 A (Unitika Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Par. No. [0013] (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2004 (16.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L79/08, C09D179/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L79/00-79/08, C09D179/00-179/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-207014 A (鐘淵化学工業株式会社) 1994. 07. 26、【特許請求の範囲】、【0001】、【0010】、(ファミリーなし)	1-16
X	JP 2000-305280 A (東レ株式会社) 2000. 11. 02、特許請求の範囲、【0006】、【0007】、(ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰己 雅夫

4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-226517 A (ユニチカ株式会社) 2000. 08. 15、【0013】、(ファミリーなし)	1-16